

苯或甲苯对粒状铁还原三氯乙烯及其中间产物顺式二氯乙烯的影响

刘玉龙^{1,2}, 夏凡³, 刘菲¹, 陈鸿汉¹

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院, 北京 100085; 3. 长江流域水环境监测中心, 武汉 430010)

摘要:地下水中挥发性氯代烃和石油烃类(主要为苯、甲苯、乙苯和二甲苯, 总称为 BTEX)混合污染羽可用铁渗透反应格栅(Fe^0 -PRB)联合厌氧生物降解技术修复; 在设计上游 Fe^0 -PRB 时, 需考虑 BTEX 存在下是否需增加其厚度. 采用柱实验方法研究了苯和甲苯在粒状铁反应系统中吸附平衡后, 对粒状铁去除三氯乙烯(TCE)长期运行的影响. 结果表明, 苯或甲苯(浓度各 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)存在时, TCE($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)的去除仍符合准一级反应动力学; 苯和甲苯的存在分别使 TCE 的去除速率平均降低约 15.1% 和 18.5%, 而使 *cis*-1,2-DCE 的去除速率各提高约 4.5% 和 42.8%. 在 Fe^0 -PRB 的长期运行中, 矿物沉淀的积累仍是影响 TCE 还原脱氯的主要因素, 苯或甲苯对 TCE 还原脱氯的抑制仅表现在运行初期; 无论有无苯和甲苯, TCE 的氯代中间产物种类皆相同, 其中以顺式二氯乙烯(*cis*-1,2-DCE)为主, 一各柱中 *cis*-1,2-DCE 均首先穿透, 出水浓度为 $2 \sim 75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 需以 *cis*-1,2-DCE 的水力停留时间来确定 Fe^0 -PRB 的厚度, 因此在设计上游 Fe^0 -PRB 时, 若仅考虑 TCE 的修复目标, 不考虑 *cis*-1,2-DCE 对下游 BTEX 生物降解的影响, 则不需增加 Fe^0 -PRB 厚度.

关键词:粒状铁; 苯; 甲苯; 三氯乙烯; 顺式二氯乙烯; 连续渗透反应格栅

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1526-07

Effects of Benzene, Toluene on Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Its Daughter Product *cis*-1,2-Dichloroethylene by Granular Iron

LIU Yu-long^{1,2}, XIA Fan³, LIU Fei¹, CHEN Hong-han¹

(1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Safety and Environmental Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 100085, China; 3. Yangtze Valley Water Environment Monitoring Center, Wuhan 430010, China)

Abstract: Mixed plumes contained chlorinated solvents and petroleum hydrocarbons which mainly refers to BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) in groundwater can be remediated by sequential units combined an iron permeable reactive barrier (Fe^0 -PRB) with an anoxic wall. In design of the Fe^0 -PRB it should be taken into account the necessity of altering the width of the iron cell in the presence of BTEX. Three column experiments were conducted to evaluate the effects of benzene, toluene on the long-term performance of reductive dechlorination of trichloroethylene (TCE) by granular iron. The results showed that the kinetics of TCE (at the initial concentration of $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ more or less) reduction was accorded with pseudo first-order even in the presence of benzene or toluene (at about $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively). The existence of benzene and toluene inhibited the removal of TCE by 15.1% and 18.5%, respectively; however, the presence of benzene slightly increased *cis*-1,2-DCE reduction rate by 4.5%, and the presence of toluene increased *cis*-1,2-DCE reduction rate by 42.8%. The inhibition of benzene and toluene other than mineral precipitates was not one of the decisive factors in the long-term performance of an Fe^0 -PRB; in addition, the kinds of chlorinated daughter products of TCE in the presence/absence of benzene or toluene were identical and *cis*-1,2-dichloroethylene (*cis*-1,2-DCE), the major intermediate, firstly broke through from all the 3 columns at concentrations about $2 \sim 75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, indicating that designing the width of an Fe^0 -PRB should be based on the hydraulic residence time of *cis*-1,2-DCE. In conclusion, if only considering the TCE remedial goals and disregarding the effects of *cis*-1,2-DCE on BTEX biodegradation downgradient the Fe^0 -PRB, the results suggested that it should be not necessary to increase the width of the iron cell for constructing sequential permeable reactive barriers (SPRBs) to rescue TCE- and BTEX-contaminated aquifers.

Key words: granular iron; benzene; toluene; trichloroethylene (TCE); *cis*-1,2-dichloroethylene (*cis*-1,2-DCE); sequential permeable reactive barrier (SPRB)

挥发性氯代烃与石油烃类(主要为苯、甲苯、乙苯和二甲苯, 总称为 BTEX)混合污染羽是地下水中最为常见的有机污染类型^[1-6], 可采用铁渗透反应格栅(iron permeable reactive barrier, Fe^0 -PRB)和生物

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2009-09-27

基金项目: 中国地质调查局项目(1212010634607); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06A410)

作者简介: 刘玉龙(1971~), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为地下水污染防治与控制, E-mail: liuyulong98@yahoo.com.cn

格栅联用技术,先去除氯代烃后再使 BTEX 生物降解.在工程设计时,除了考虑场地地下水的水文地质条件和水化学特征等因素外,还需考虑共存污染物 BTEX 对上游 Fe⁰-PRB 去除氯代烃长期性能的影响.

目前,Dries 等^[7]采用批实验方法研究了苯、甲苯和间二甲苯混合物对粒状铁还原四氯乙烯(perchloroethylene, PCE)和三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)的影响,苯和甲苯的存在,使 PCE 的反应速率提高 50%,而对 TCE 的还原略有促进作用.相同物质存在下对粒状铁还原氯代烃的影响,通过批试验和柱试验方法得出的结论有时相悖^[8],夏凡等^[9]采用柱实验方法研究了苯和甲苯对 PCE 还原脱氯的长期影响,得出苯的存在促进 PCE 还原脱氯,而甲苯则抑制 PCE 的去除.迄今鲜见 BTEX 对粒状铁还原 TCE 长期影响的报道.

本研究以 TCE、苯和甲苯为例,通过实验室柱实验,在苯或甲苯在粒状铁反应系统中吸附平衡后,分析苯或甲苯对粒状铁去除 TCE 及其氯代中间产物顺式二氯乙烯(*cis*-1,2-dichloroethylene, *cis*-1,2-DCE)的动力学影响,以期对 Fe⁰-PRB 和生物格栅联用技

术修复地下水中 TCE 和 BTEX 混合污染羽的工程设计提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890/5973N 气相色谱质谱仪(美国安捷伦公司);DB-VRX 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×1.4 μm,美国安捷伦公司);HP Tekmar 3100 吹扫捕集浓缩仪(美国惠普公司).

BT100-1L 型 6 通道恒流蠕动泵及配套聚四氟乙烯蠕动泵管(保定兰格恒流泵有限公司).

氯乙烯标准溶液:2 000 mg·L⁻¹(美国 ChemService 公司);54 种挥发性有机污染物混合标准溶液:2 000 mg·L⁻¹(美国 Supelco 公司).

TCE、苯、甲苯为分析纯(北京化学试剂公司).

柱实验用水为中国地质大学(北京)自备井地下水(其常量组分见表 1)加入污染物配制而成.

粒状铁由某钢铁公司提供的废铁屑制备,过 20~40 目筛,比表面积为 2.03 m²·g⁻¹(BET 法测得),其化学元素成分见表 2.

表 1 地下水的化学组成¹⁾/mg·L⁻¹
Table 1 Components of the groundwater /mg·L⁻¹

K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH ²⁾
1.92	18.01	73.96	33.30	0.21	ND	47.29	ND	69.78	283.6	7.78

1) 数据由中国地质大学(北京)地学实验中心提供;2) 无量纲量

表 2 粒状铁的化学成分¹⁾/%

Table 2 Chemical composition of the granular iron/%

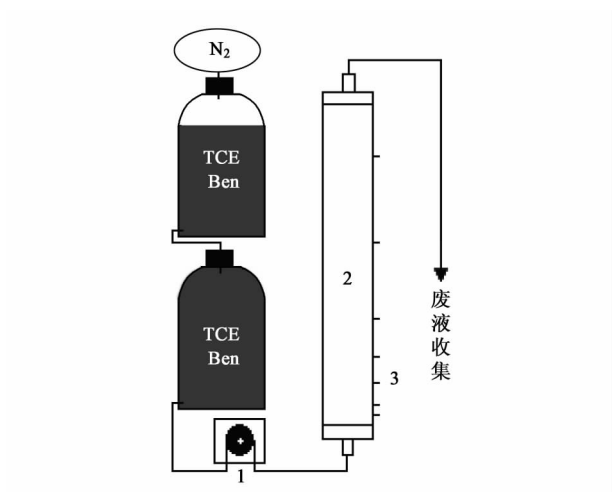
Fe	C	Si	Zn	Mn	Cu	Cr	Ni
91.92	3.41	2.78	0.013	1.18	0.043	0.032	0.026

1) 数据由北京科技大学冶金与生态学院实验中心提供

1.2 实验设计与运行

实验柱用聚四氟乙烯材质制成,长 45.0 cm,内径 4.2 cm.柱上沿柱布取样孔 7 个,分别距进水口 1.0、3.5、8.5、13.5、18.5、28.5 和 38.5 cm.实验柱以粒状铁:石英砂=1:1(质量比)混匀后充填.装好柱后以去离子水饱和柱,称重计算水的增量求得各柱的孔隙体积(pore volume, PV)和孔隙率.将污染物加入到地下水中模拟混合污染羽,由蠕动泵自下而上泵入实验柱.实验装置见图 1.

共设计 3 个实验柱,柱参数见表 3.根据静态吸附平衡结果^[10],实验运行前分别用高浓度的苯和甲苯静态平衡柱 2~3 d,然后进水(1 mg·L⁻¹苯或甲苯)检查吸附平衡,达到吸附平衡后开始柱实验.定



1. 蠕动泵; 2. Fe⁰-PRB 柱; 3. 沿柱分布的取样口

图 1 柱实验装置示意

Fig.1 Schematic of the column setup

期沿实验柱纵向自上而下多孔取样,分析苯、甲苯、TCE 及其氯代中间产物的浓度,分析方法见文献[9].柱实验共运行 232 d.

表 3 柱运行参数
Table 3 Operation parameters of the columns

柱编号	填充粒状铁量/g	柱孔隙体积/mL	柱孔隙率/%	柱流速/ $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	污染物初始浓度 ¹⁾ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
					TCE	苯	甲苯
TC	1 195	212	34.2	0.51	1 800	—	—
TB	1 198	209	33.5	0.51	1 860	960	—
TT	1 195	205	32.8	0.51	1 910	—	920

1) “—”表示不添加该污染物

2 结果与讨论

2.1 苯和甲苯存在下 TCE 去除的反应动力学

粒状铁与 TCE 溶液的反应符合准一级反应：

$$-\frac{dc_{\text{TCE}}}{dt} = kc_{\text{TCE}} \tag{1}$$

对式(1)积分可得：

$$\ln \frac{c_{0,\text{TCE}}}{c_{\text{TCE}}} = kt \tag{2}$$

式中， c_{TCE} 为反应物 TCE 浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $c_{0,\text{TCE}}$ 为 TCE 初始浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； k 为速率常数， h^{-1} ； t 为反应时间，h. 将 $\ln \frac{c_{0,\text{TCE}}}{c_{\text{TCE}}}$ 对 t 做一元线性回归分析求得

直线的斜率 k ，即为 TCE 去除的表观速率常数 k_{obs} (h^{-1}) .

在柱运行阶段，控制 3 个实验柱的 TCE 初始浓度始终一致，都在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右；控制 TB 柱和 TT 柱内苯和甲苯的浓度各维持在 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 柱实验运行到一定的孔隙体积后，取样分析各柱进水、出水及各取样点的苯、甲苯、TCE 及其氯代中间产物浓度，计算各柱 TCE 去除的表观速率常数 k_{obs} 和相关系数 R^2 (见表 4)，各柱前 250 PV ‘ k_{obs} ’ 的线性相关性显著，表明苯或甲苯存在时，TCE 的还原动力学过程仍然符合准一级反应动力学.

2.2 苯或甲苯的存在对 TCE 去除速率的影响

表 4 苯或甲苯存在时 TCE 去除的表观速率常数

Table 4 Observed first-order TCE removal rate constants in the present of benzene or toluene

柱编号	项目	10PV	20PV	34PV	45PV	60PV	80PV	100PV	120PV	150PV	200PV	250PV
TC	$k_{\text{obs}}/\text{h}^{-1}$	0.834 1	0.808 3	0.763 7	0.695 8	0.626 3	0.534 9	0.656 0	0.811 6	0.877 2	0.592 3	0.408 5
	R^2	0.979 8	0.978 7	0.993 3	0.996 0	0.992 8	0.997 3	0.985 9	0.977 6	0.992 7	0.997 9	0.986 9
TB	$k_{\text{obs}}/\text{h}^{-1}$	0.740 8	0.706 5	0.610 8	0.580 9	0.455 1	0.492 0	0.575 7	0.794 0	0.857 9	0.590 3	0.441 8
	R^2	0.985 9	0.995 3	0.996 8	0.991 2	0.996 2	0.985 9	0.972 3	0.990 5	0.997 2	0.992 1	0.993 2
TT	$k_{\text{obs}}/\text{h}^{-1}$	0.726 3	0.677 9	0.600 1	0.531 5	0.374 8	0.466 2	0.478 6	0.708 9	0.658 1	0.536 3	0.453 5
	R^2	0.989 6	0.989 3	0.985 7	0.979 3	0.982 2	0.982 2	0.988 3	0.982 5	0.983 7	0.990 1	0.967 6

各柱 TCE 去除的 k_{obs} 随时间和室温变化如图 2 所示. 在前 45 PV, 室温基本维持在 20°C , 随着反应的进行各柱 k_{obs} 逐渐减小, TC 柱 (控制柱, 仅有 TCE) 的 k_{obs} 较大, TB 柱 (TCE + 苯) 和 TT 柱 (TCE + 甲苯) 的 k_{obs} 较 TC 柱明显要小. 60 PV 后, 随着室温逐渐升高, 各柱的 k_{obs} 随之增大, TT 柱的 k_{obs} 在 120 PV 达到最大; 到 150 PV 时, 室温达到最高, TC 柱和 TB 柱的 k_{obs} 达到最大, 在此过程中, TC 柱始终具有最大的 k_{obs} . 150 PV 之后, 随着室温逐渐降低, 3 柱的 k_{obs} 随之减小, 到 250 PV 时各柱 TCE 去除的 k_{obs} 彼此接近.

从图 2 中实验运行期间室温的变化与 3 个实验柱的 k_{obs} 变化关系可以看出, TCE 去除的反应速率受环境温度的影响较大, 但温度升高 (高至 32°C) 并不足以改变苯或甲苯对 TCE 去除的抑制作用. 为了

和实际地下水的温度相适应, 取前 45 PV 的数据 (表 4) 来衡量苯和甲苯对 TCE 去除的影响程度, 苯或甲苯的存在, 分别使 TCE 的去除速率平均降低约 15.1% 和 18.5% .

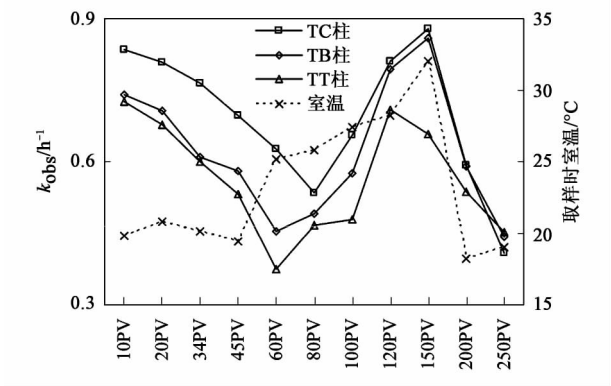


图 2 苯或甲苯对 TCE 去除的动力学影响

Fig.2 Kinetic effects of benzene or toluene on removal of TCE

2.3 苯或甲苯的存在对氯代中间产物 *cis*-1,2-DCE 去除的影响

GC/MS 全扫描定性结果表明,苯或甲苯存在时,TCE 的氯代中间产物种类和控制柱的完全相同,皆为 *cis*-1,2-DCE、1,1-二氯乙烯(1,1-dichloroethylene, 1,1-DCE)、氯乙烯(vinyl chloride, VC),未检出氯乙炔和反式二氯乙烯(*trans*-1,2-dichloroethylene, *trans*-1,2-DCE)。

在实验运行初期,各柱内产生的矿物沉淀较少(60 PV 的无机离子浓度基本无变化,数据未列出),矿物沉淀对污染物(包括氯代中间产物)去除的影响可以忽略;并且在此阶段,室温维持在 20℃ 左右,波动较小,温度对 TCE 还原脱氯的影响也较小,因此选取柱实验初始阶段来探讨苯或甲苯的存在对 TCE 还原脱氯机制及氯代中间产物的积累具有代表性。图 3 分别是各柱 34 PV 时,TCE 及其氯代中间产物沿柱的浓度分布(TC、TB 和 TT 柱的 TCE 初始浓度分别为 10.77、11.22 和 10.85 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。由图 3 可知,*cis*-1,2-DCE 均是主要的累积中间产物,并在距进水口 13.5 cm 的取样口(对应水力停留时间为 6.48 h),*cis*-1,2-DCE 的积累最高,且各柱出水均有 *cis*-1,2-DCE 流出,浓度在 0.38 ~ 0.60 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于 37 ~ 58 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)之间,而无 1,1-DCE 和 VC 流出。

粒状铁还原 TCE 时,TCE 还原产物中各个二氯乙烯异构体均来源于 TCE 的氢解^[11],其中 *cis*-1,2-DCE 是主要的氢解产物,1,1-DCE 的产生量较少,而 *trans*-1,2-DCE 未检出。产生这种差异的原因可能是:①这 3 种构体的空间结构不同,导致氢解时化学键断裂所需要的能量不同;②由 TCE 氢解生成 *trans*-1,2-DCE 的速率比生成 *cis*-1,2-DCE 的速率要低近一个数量级^[11],也就是说,*trans*-1,2-DCE 的生成速率很低,而 1,1-DCE 的产生速率也只有 *cis*-1,2-DCE 的 22%^[12];③*trans*-1,2-DCE 的还原速率比 *cis*-1,2-DCE 要高一个数量级左右^[13-15];④原始 TCE 的浓度低,仅为 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,而在文献[14]的实验中 TCE 的初始浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 才检测到 *trans*-1,2-DCE。

在本研究中,*cis*-1,2-DCE 是 TCE 还原脱氯的主要中间产物,根据粒状铁还原 TCE 的反应历程^[11],*cis*-1,2-DCE 由 TCE 氢解生成,再经氢解生成 VC 或经 β -消去还原反应生成乙炔被还原:

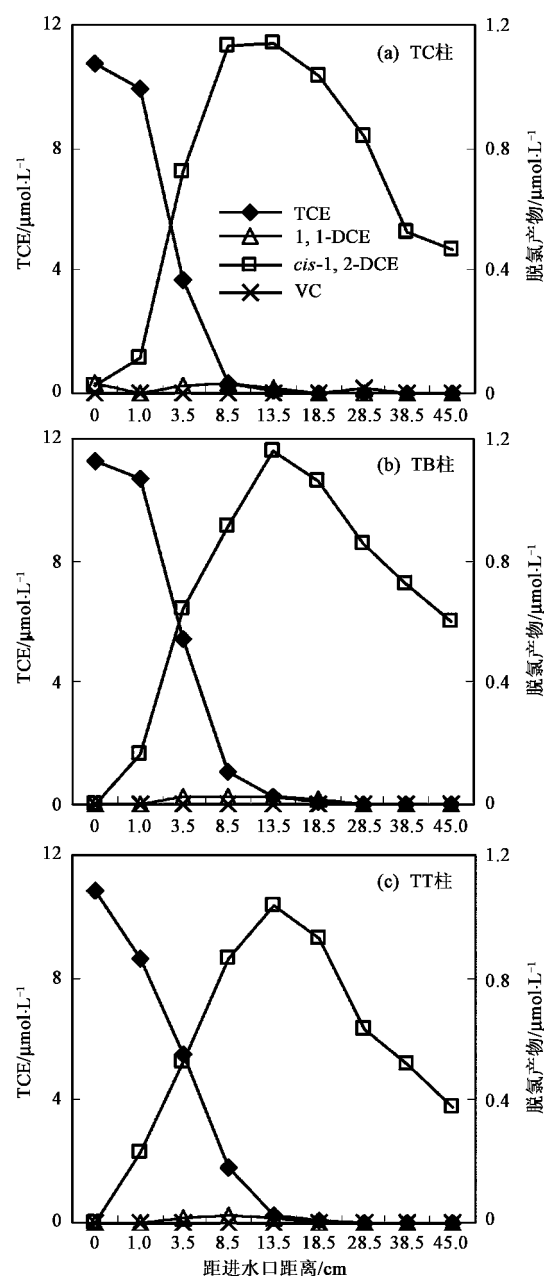
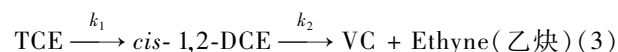


图 3 TCE 及其氯代中间产物在柱中的浓度分布

Fig. 3 Profiles of TCE and its chlorinated intermediates' concentrations along with the columns

式中, k_1 为生成 *cis*-1,2-DCE 的一级反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为去除 *cis*-1,2-DCE 的一级反应速率常数, h^{-1} . 反应过程中 *cis*-1,2-DCE 的浓度随时间 $t(\text{h})$ 的变化可用式(4)来描述。

$$\frac{dc_{\text{cis-12-DCE}}}{dt} = k_1 c_{\text{TCE}} - k_2 c_{\text{cis-12-DCE}} \quad (4)$$

由于 $k_1 > k_2$ 且 *cis*-1,2-DCE 的初始浓度为 0, 因此, 当 TCE 完全去除时, *cis*-1,2-DCE 浓度达到最大. 在 $c_{\text{TCE}} = 0$ 后, 有:

$$\frac{dc_{cis-1,2-DCE}}{dt} = -k_2 c_{cis-1,2-DCE} \quad (5)$$

对式(5)积分可得:

$$\ln \frac{c_{0,cis-1,2-DCE}}{c_{cis-1,2-DCE}} = k_2 t \quad (6)$$

以 *cis*-1,2-DCE 的最大积累浓度作为 $c_{0,cis-1,2-DCE}$ ^[16], 将 $\ln \frac{c_{0,cis-1,2-DCE}}{c_{cis-1,2-DCE}}$ 对 t 做一元线性回归分析求得直线的斜率 k_2 , 即为 *cis*-1,2-DCE 去除的表观速率常数 k_{obs} (h^{-1}).

表 5 为前 60 PV 各柱 *cis*-1,2-DCE 去除的 k_{obs} . 比较 TB、TT 柱与 TC 柱对应 k_{obs} 的大小, 除了 34 PV 时 TB 柱的 k_{obs} 小于 TC 柱的例外, 各个 PV 时 TC、TB 和 TT 柱的 k_{obs} 大小关系为 $TC < TB < TT$, 说明苯或甲苯的存在对 *cis*-1,2-DCE 的去除有促进作用. 取 TB、TT 柱对应于 TC 柱 k_{obs} 相对大小的平均值, 苯和甲苯的存在分别使 *cis*-1,2-DCE 的去除速率提高约 4.5% 和 42.8%, 这和苯或甲苯对 TCE 去除的抑制作用相反.

表 5 苯或甲苯存在时 *cis*-1,2-DCE 去除的表观速率常数

Table 5 Observed first-order *cis*-1,2-DCE removal rate constants in the present of benzene or toluene

柱编号		10PV	20PV	34PV	45PV	60PV
TC	k_{obs}/h^{-1}	0.055 4	0.037 8	0.055 9	0.052 9	0.055 9
	R^2	0.962 4	0.950 6	0.974 2	0.973 6	0.976 0
TB	k_{obs}/h^{-1}	0.057 9	0.039 6	0.042 7	0.056 8	0.056 7
	R^2	0.985 7	0.989 0	0.994 3	0.988 2	0.987 4
TT	k_{obs}/h^{-1}	0.080 4	0.054 1	0.065 0	0.064 3	0.105 1
	R^2	0.935 2	0.962 6	0.989 1	0.985 0	0.974 8

苯或甲苯的存在对 TCE 和 *cis*-1,2-DCE 的还原表现出对立的效应, 其作用机制可能为: ①类似于表面活性剂^[15], 改变 TCE 的还原脱氯反应途径, 使 β -消除还原反应和氢解反应的比例发生变化; ②通过竞争吸附作用, 使 *cis*-1,2-DCE 的脱氯速度发生改变. 上述因素有待于进一步研究.

在整个柱实验运行期间, *cis*-1,2-DCE 在柱内的积累较高, 出水浓度在 $2 \sim 75 \mu g \cdot L^{-1}$, 主要原因是其本身的脱氯速率很慢, 通常高取代的氯代烃较低取代的氯代烃具有较快的脱氯速率^[17]; 另外, 和种内/种间抑制有关, 当 TCE 与 *cis*-1,2-DCE 的摩尔分数比 $> 3\%$ 时, *cis*-1,2-DCE 的脱氯抑制显著^[12]; 此外, 还和采用的粒状铁有关, 不同的粒状铁对 *cis*-1,2-DCE 积累表现出差异^[18].

2.4 苯和甲苯的存在对 Fe^0 -PRB 去除 TCE 长期运行的影响分析

本研究中, 苯或甲苯对 TCE 还原脱氯速率的影响, 是 Fe^0 -PRB 内次生矿物沉淀^[19-24] 和苯/甲苯存在共同作用的结果.

在柱实验初期, 室温基本维持不变, 3 个柱内生成的矿物沉淀较少, 苯和甲苯的存在是抑制 TCE 还原脱氯速率的主要因素. 而此阶段, 粒状铁表面具有很高的反应活性, 虽然苯或甲苯的存在降低了 TCE 的反应速率, 但 TCE 的反应速率仍较大, 足以使 TCE 及其氯代中间产物 1,1-DCE 和 VC 能完全去除, 加之苯和甲苯能够促进 *cis*-1,2-DCE 的去除, 其出水浓度满足治理要求^[25].

随着 Fe^0 -PRB 的运行, 矿物沉淀在 Fe^0 -PRB 内不断积累并沉积到粒状铁表面, 使铁表面钝化而降低污染物的反应速率. 矿物沉淀积累使铁表面钝化过程是一个自动调节的过程, 一方面, 矿物沉淀的不断累积使铁表面的反应活性降低; 另一方面, 铁表面低的反应活性使矿物沉淀累积速率降低^[26]. 故在 Fe^0 -PRB 长期运行过程中, 铁的反应活性降低到一定程度会达到一个相对稳定的状态, Fe^0 -PRB 性能得以持久维系.

本研究中有限的实验数据表明, 从 200 PV 后, 各柱 k_{obs} (TCE) 的大小虽有差异, 但它们都逐渐减小; 近于控制柱 (TC 柱) 的反应速率, 苯或甲苯的存在对 TCE 还原脱氯的抑制作用已不明显. 分析 200 PV 时各柱进、出水的无机离子浓度 (表 6), 各柱出水的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 浓度明显降低, 但它们的减少量在 3 柱之间的差异不明显; 出水 Fe^{3+} 浓度和进水一致, 均未检出 Fe^{2+} , 表明大量铁和钙的矿物沉积在柱中, 且 3 柱内矿物沉淀积累量基本一致. 彼此接近的 k_{obs} (TCE) 和基本一致的矿物积累, 表明苯或甲苯的存在基本不影响矿物沉淀的积累, 矿物沉淀的积累对 TCE 还原脱氯的抑制作用, 掩盖了苯/甲苯对 TCE 还原脱氯的抑制作用. 故在 200 PV 后, 矿物沉淀的积累成为抑制 TCE 还原脱氯的主要因素.

综上所述, 在 Fe^0 -PRB 的长期运行中, 苯或甲苯的存在不是影响 TCE 还原脱氯的主要因素.

在设计 Fe^0 -PRB 修复地下水中 TCE 污染羽时, 需根据场地地下水流速和预期的水力停留时间 (hydraulic residence time, HRT) 来确定格栅厚度. HRT 通常根据室内柱实验的结果计算:

$$HRT = \max(HRT_1, HRT_2, HRT_3 \cdots) \times f_T \times f_p \times f_s \quad (7)$$

式中, HRT_1 、 HRT_2 和 HRT_3 等为试验测得的污染物 1、2 和 3 等的预期水力停留时间, h ; f_T 为温度校正

表 6 200 PV 时各柱进水、出水的无机离子浓度¹⁾/mg·L⁻¹Table 6 Influent and effluent concentrations of inorganic ions at 200 PV/mg·L⁻¹

柱编号	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	pH ²⁾
进水	65.76	32.46	0.23	ND	51.97	ND	78.76	254.5	ND	7.67
TC 柱出水	9.04	32.93	0.22	ND	50.88	ND	30.18	110.1	ND	8.58
TB 柱出水	13.83	32.57	0.21	ND	49.69	ND	26.88	131.0	ND	8.63
TT 柱出水	12.62	30.81	0.22	ND	51.79	ND	28.62	113.1	ND	8.57

1) 表中数据由中国地质大学(北京)地学实验中心提供; 2) 无量纲量

因子; f_p 为孔隙率校正因子; f_s 为安全因子^[16].

本研究结果表明,苯和甲苯存在时,以该粒状铁还原 TCE,3 柱中 *cis*-1,2-DCE 均首先发生穿透,出水浓度有时超过 70 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水修复目标^[25],而 TCE、1,1-DCE、*trans*-1,2-DCE 和 VC 均未检出,为了满足修复目标,*cis*-1,2-DCE 的 HRT 还需延长,因此可依据 *cis*-1,2-DCE 的 HRT 来确定格栅厚度;加之苯和甲苯的存在促进 *cis*-1,2-DCE 的去除,而使 *cis*-1,2-DCE 的 HRT 相应缩短,采用无苯和甲苯存在时 *cis*-1,2-DCE 的 HRT 来确定格栅厚度,对苯和甲苯存在时 TCE 的去除更具安全性.

因此如果仅考虑 TCE 的修复目标,而不考虑 *cis*-1,2-DCE 对下游 BTEX 生物降解的潜在影响,以 Fe⁰-PRB 联合生物降解技术去除 TCE 和 BTEX 混合污染羽时,上游 Fe⁰-PRB 的设计可不考虑 BTEX 的影响,不需增加 Fe⁰-PRB 的厚度.

3 结论

(1) 苯或甲苯存在时,粒状铁对 TCE 去除的反应动力学仍符合准一级反应.苯或甲苯(浓度各为 1~2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的存在始终抑制 TCE(2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)的还原脱氯,分别使 TCE 的去除速率平均降低约 15.1% 和 18.5%.

(2) 无论苯和甲苯是否存在,TCE 的氯代中间产物种类相同,其中 *cis*-1,2-DCE 在各柱中的积累最大,是首要的氯代中间产物.苯的存在对 *cis*-1,2-DCE 的去除有轻微的促进作用,使其去除速率平均提高约 4.5%;甲苯的存在使 *cis*-1,2-DCE 的去除速率平均提高约 42.8%.

(3) 在 Fe⁰-PRB 的长期运行中,苯和甲苯的存在不是影响 TCE 还原脱氯的主要因素;在 TCE 的还原过程中,*cis*-1,2-DCE 均首先穿透,因此需按 *cis*-1,2-DCE 的 HRT 来确定 Fe⁰-PRB 厚度.据此,以 Fe⁰-PRB 联合生物降解技术去除 TCE 和 BTEX 混合污染羽时,若不考虑 *cis*-1,2-DCE 对下游 BTEX 生物降

解的影响,则不需增加上游 Fe⁰-PRB 的厚度.

参考文献:

- [1] Beeman R E, Bleckmann C A. Sequential anaerobic-aerobic treatment of an aquifer contaminated by halogenated organics: field results [J]. J Contam Hydrol, 2002, **57**(3-4): 147-159.
- [2] Morkin M, Devlin J F, Barker J F, et al. In situ sequential treatment of a mixed contaminant plume [J]. J Contam Hydrol, 2000, **45**(3-4): 283-302.
- [3] Richmond S A, Lindstrom J E, Braddock J F. Assessment of natural attenuation of chlorinated aliphatics and BTEX in subarctic groundwater [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(20): 4038-4045.
- [4] Skubal K L, Barcelon M J, Adriaens P. An assessment of natural biotransformation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents at an aquifer plume transect [J]. J Contam Hydrol, 2001, **49**(1-2): 151-169.
- [5] Vesela L, Nemecek J, Siglova M, et al. The biofiltration permeable reactive barrier: practical experience from Synthesia [J]. Int Biodeter Biodegr, 2006, **58**(3-4): 224-230.
- [6] 何江涛,李焱,刘石,等.浅层地下水氯代烃污染的天然生物降解[J].环境科学,2005, **26**(2): 121-125.
- [7] Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(10): 2879-2884.
- [8] Farrell J, Kason M, Melitas N, et al. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(3): 514-521.
- [9] 夏凡,刘玉龙,刘菲,等.苯、甲苯对粒状铁降解四氯乙烯影响的柱实验研究[J].地学前缘,2008, **15**(6):142-150.
- [10] 何承涛.颗粒铁系统处理氯代烃-苯系物混合污染物的研究[D].北京:中国地质大学(北京),2007.
- [11] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(9): 1794-1805.
- [12] Schäfer D, Köber R, Dahmke A. Competing TCE and *cis*-DCE degradation kinetics by zero-valent iron — experimental results and numerical simulation [J]. J Contam Hydrol, 2003, **65**(3-4): 183-202.
- [13] Allen-King R M, Halket R M, Burris D R. Reductive transformation and sorption of *cis*- and *trans*-1,2-dichloroethene in

- a metallic iron-water system [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, **16**(3): 424-429.
- [14] Hara J, Ito H, Suto K, *et al.* Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder [J]. *Water Res*, 2005, **39**(6): 1165-1173.
- [15] Li Z, Willms C, Alley J, *et al.* A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant — a column study [J]. *Water Res*, 2006, **40**(20): 3811-3819.
- [16] Gavaskar A R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers [J]. *J Hazard Mater*, 1999, **68**(1-2): 41-71.
- [17] Muftikian R, Fernando Q, Korte N. A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. *Water Res*, 1995, **29**(10): 2434-2439.
- [18] Ebert M, Köber R, Parbs A, *et al.* Assessing degradation rates of chlorinated ethylenes in column experiments with commercial iron materials used in permeable reactive barriers [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(6): 2004-2010.
- [19] Phillips D H, Gu B, Watson D B, *et al.* Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: mineralogical characteristics [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(19): 4169-4176.
- [20] Roh Y, Lee S Y, Elless M P. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers [J]. *Environ Geol*, 2000, **40**(1-2): 184-194.
- [21] Yabusaki S, Cantrell K, Sass B, *et al.* Multicomponent reactive transport in an in situ zero-valent iron cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(7): 1493-1503.
- [22] Agrawal A, Ferguson W J, Gardner B O, *et al.* Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(20): 4326-4333.
- [23] Klausen J, Vikesland P J, Kohn T, *et al.* Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: solution composition effects on reduction of organohalides and nitroaromatic compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(6): 1208-1218.
- [24] Kohn T, Livi K J T, Roberts A L, *et al.* Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: corrosion product development [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2867-2879.
- [25] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Drinking water health advisories [EB/OL]. EPA 822-R-06-013. 2006. 2008-04-18. <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/dwstandards.html>
- [26] Jeen S W, Gillham R W, Blowes D W. Effects of carbonate precipitates on long-term performance of granular iron for reductive dechlorination of TCE [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(20): 6432-6437.